

## Kapitel 9

# Lichtinduzierte Effekte

Effekte, die durch Beleuchtung oder Anlegen einer Vorspannung induziert werden, sind ein oft beobachtetes Phänomen in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen [Sas93, Rau99c, Rau01b]. Dabei ändern sich die Eigenschaften der Solarzelle. Es gibt verschiedene Ausprägungen dieser lichtinduzierten, metastabilen Effekte, die zum einen von der Eigenschaft des Absorbermaterials und zum anderen von den Eigenschaften der Pufferschicht und der Beschaffenheit der Grenzflächen abhängen können.

Einer der metastabilen Effekte ist die Erhöhung der Leerlaufspannung unter Beleuchtung. Es konnte gezeigt werden, daß der Grund für diese Erhöhung im Volumen des Absorbers zu finden sein kann [Iga00, Eng98]. Unter länger andauernder Beleuchtung bewirkt der persistente Einfang von photogenerierten Elektronen in Zuständen im Absorber eine Erhöhung der Nettoladung. Dadurch nimmt die Weite der Raumladungszone ab und die Leerlaufspannung wird erhöht. In [Mey99, Mey02] ist eine detaillierte Beschreibung des Prozesses zu finden.

Solarzellen mit CdS-Pufferschicht zeigen bei Messung der I-U-Kennlinien unter AM1.5-Beleuchtung (weißes Licht) das in Kapitel 8.3.6 (Abbildung 8.20) beschriebene, sog. cross-over (Überkreuzen von Hell- und Dunkelkennlinie), bei Messung der I-U-Kennlinien mit rotem Licht das sog. roll-over ('Knick' in der Hellkennlinie). Beides kann auf akzeptorartige Zustände in der Pufferschicht zurückgeführt werden, die bei Messung mit weißem Licht durch im CdS photogenerierte Ladungsträger aufgefüllt werden. Eine Messung mit rotem Licht, dessen Energie unterhalb der Bandlücke des CdS liegt, generiert dort keine Ladungsträger, so daß die akzeptorischen Zustände nicht besetzt werden [Hou96, Top97, Eis98].

Das Überkreuzen der Kennlinien kann ebenso mittels einer hohen Dichte akzeptorischer Zustände direkt an der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht bzw. in einer 10 nm - 20 nm dicken, defektreichen Schicht (OVC) an der Absorberoberfläche erklärt werden [Nie98b, Zab00]. Der Effekt ist der gleiche wie bei Annahme von akzeptorartigen Zuständen in der CdS-Pufferschicht. Unter Beleuchtung werden Ladungsträger in diesen Zuständen eingefangen und reduzieren den Spannungsabfall über der OVC. Dadurch wird die Barriere für die Injektion von Elektronen aus dem ZnO in den Absorber reduziert und die Rekombination unter Beleuchtung erhöht (vgl. Abbildung 8.20). Das Superpositionsprinzip ist verletzt und die Hellkennlinie wird verschoben. Die beobachtete Leerlaufspannung ist kleiner als aus der Messung der Dunkelkennlinie erwartet wird.

In CIGSS-Solarzellen, die sog. 'alternative' Puffermaterialien wie ZnS, ZnSe oder In(OH,S) enthalten, wird häufig ein Phänomen beobachtet, das in Literatur unter dem Begriff des 'Lightsoaking' zusammengefaßt ist [Wal95, Nak99, Kus00, Cha00a, Kau02]. Damit ist gemeint, daß es nach längerer Beleuchtung zu einer Verbesserung aller Solarzellenparameter kommt, wobei der Füllfaktor am deutlichsten erhöht wird. Die Dauer der Beleuchtung kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Pufferschicht zwischen einigen Minuten und Stunden variieren.

Unmittelbar nach Lagerung im Dunkeln und vor einer längeren Beleuchtung ist bei Solarzellen mit alternativen Pufferschichten im Gegensatz zu solchen mit einer CdS-Schicht auch bei einer Messung der I-U-Kennlinie mit weißem Licht (AM1.5-Spektrum), ein 'Knick' in der Kennlinie zu beobachten, der einen niedrigen Füllfaktor verursacht [Wal95]. Nach einer längeren Beleuchtung mit weißem Licht verschwindet der 'Knick' in der Kennlinie, wobei der Füllfaktor deutlich steigt. Der Blauanteil des Lichts, der in der Pufferschicht absorbiert wird, scheint für die Erhöhung des Füllfaktors eine maßgebliche Rolle zu spielen [Rau01b].

Alle hier vorgestellten Effekte in Chalkopyritsolarzellen sind reversibel. Nach Lagerung der Solarzellen im Dunkeln über einen Zeitraum von einigen Stunden gehen sie wieder in ihren ursprünglichen Zustand vor Beleuchtung über. Die nach anfänglicher Beleuchtung gemessenen Solarzellenparameter lassen sich nach nochmaligem Beleuchten wieder erreichen.

Bezüglich Chalkopyritdünnschicht solarzellen mit alternativen Pufferschichten auf der Basis von ZnSe existieren nur wenige Untersuchungen zu lichtinduzierten, metastabilen Effekten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluß der Beleuchtung auf die Solarzellenparameter von ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen untersucht und anhand der Messungen ein Modell für das beobachtete Verhalten aufgestellt. Dieses Modell wurde mittels numerischer Simulationen verifiziert.

Um den Einfluß der Beleuchtung auf ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen zu untersuchen, wurden Strom-Spannungskennlinien bei Raumtemperatur, temperaturabhängige Strom-Spannungskennlinien, Quantenausbeute- und Kapazitätsmessungen vor und nach einer 20-minütigen Beleuchtung vorgenommen. Diese Messungen werden im folgenden Kapitel zunächst vorgestellt. Daran schließen sich die numerischen Simulationen an. Abschließend wird das Modell für das Auftreten lichtinduzierter Effekte in ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen erläutert und diskutiert.

## 9.1 Veränderung der Strom-Spannungscharakteristik durch Beleuchtung

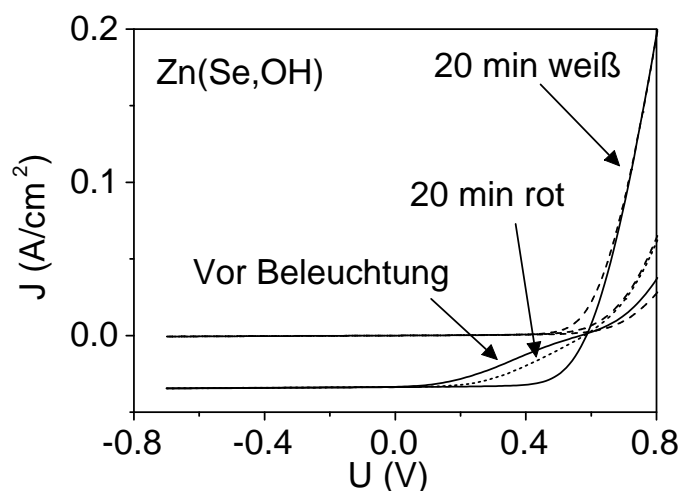
### 9.1.1 I-U-Kennlinien

Die Untersuchungen der lichtinduzierten, metastabilen Effekte konzentrieren sich auf Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschichten. Zur Untersuchung der Veränderung nach längerer Beleuchtung

wurde hier eine Beleuchtungszeitspanne von ca. 20 Minuten gewählt, da in diesem Zeitraum die wesentlichen Veränderungen der Solarzellenparameter stattfinden. Obwohl der Grad der Veränderung der Solarzellenparameter während der 20-minütigen Beleuchtung sich zwischen den Solarzellen unterscheiden kann, ist die Art der beobachteten lichtinduzierten Effekte gleich. An Solarzellen ohne Pufferschicht bzw. mit einer Zink-Vorbehandlung und in geringerem Umfang an Solarzellen mit CdS-Pufferschichten können ebenso Effekte durch Beleuchtung beobachtet werden. Systematische Untersuchungen dazu liegen jedoch nicht vor und hätten den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Im folgenden ist mit der Bezeichnung 'vor Beleuchtung' der Zustand der Solarzelle gemeint, wie er nach Lagerung von mehreren Tagen im Dunkeln vorzufinden ist. 'Nach Beleuchtung' bzw. 'nach längerer Beleuchtung' bezeichnet den Zustand der Solarzelle nach einer Beleuchtung von 20 Minuten unter dem AM1.5-Spektrum (weißes Licht). Andere Beleuchtungsarten (z.B. mit rotem Licht) sind explizit erwähnt.

Abbildung 9.1 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinien einer ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle vor Beleuchtung, nach 20 Minuten Beleuchtung mit rotem Licht ( $\lambda > 630 \text{ nm}$  ( $\sim 2 \text{ eV}$ ), Einsatz eines Kantenfilters) und nach 20 Minuten Beleuchtung mit weißem Licht. Deutlich ist der



**Abbildung 9.1:** Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung, nach 20-minütiger Beleuchtung mit rotem Licht ( $\lambda > 630 \text{ nm}$  ( $\sim 2 \text{ eV}$ )) und nach 20-minütiger Beleuchtung mit weißem Licht (AM1.5-Spektrum). Die Dunkelkennlinien sind jeweils gestrichelt, die Hellkennlinie nach Beleuchtung mit rotem Licht ist gepunktet.

'Knick' in der Hellkennlinie vor Beleuchtung zu erkennen. Nach 20 Minuten Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge  $\lambda > 630 \text{ nm}$  (rot) ist nur eine leichte Veränderung zu beobachten. Der 'Knick' wird leicht reduziert. Er verschwindet vollständig nach 20 Minuten Beleuchtung mit weißem Licht. Die Veränderung der Solarzellenparameter ist in Tabelle 9.1 dargestellt. Wie aus dem Verlauf der I-U-Kennlinie zu vermuten, ändern sich die Parameter nach 20-minütiger Beleuchtung mit rotem Licht nur wenig. Dabei nehmen der Füllfaktor und die Leerlaufspannung

**Tabelle 9.1:** Diodenparameter einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung, nach 20-minütiger Beleuchtung mit rotem Licht und 20-minütiger Beleuchtung mit weißem Licht. Die Parameter der Spalte 6-9 stammen aus der Anpassung der Dunkelkennlinien nach Gleichung (8.28).

Beleuchtung	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	$\eta$	$J_0$	$A$	$R_S$	$R_P$
	[mV]	[mA/cm <sup>2</sup> ]		[%]	[mA/cm <sup>2</sup> ]		[ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	[ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
Vor	568	33.4	0.34	6.4	1.6e-4	2.44	1.62	1091
					$\pm 2e-5$	$\pm 3e-2$	$\pm 1e-2$	$\pm 34$
20 Min. rot	578	33.6	0.44	8.5	1.9e-4	2.29	0.83	946
					$\pm 3e-5$	$\pm 3e-2$	$\pm 1e-2$	$\pm 50$
20 Min. weiß	586	33.7	0.69	13.6	2.3e-5	1.66	0.61	992
					$\pm 1e-6$	$\pm 1e-2$	$\pm 1e-2$	$\pm 12$

etwas zu und der Serienwiderstand nimmt ab. Der Diodenidealitätsfaktor liegt weiterhin über zwei. Erst nach Beleuchtung mit weißem Licht erhöht sich der Füllfaktor und damit der Wirkungsgrad deutlich, der Diodenidealitätsfaktor nimmt nun Werte unter zwei an. Das deutet auf einen Wechsel des dominanten Rekombinationsmechanismus hin. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht.

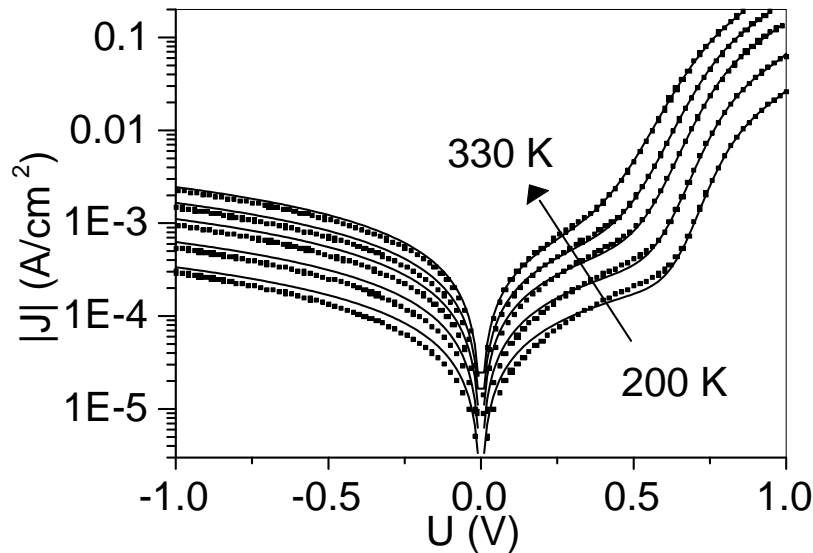
Die in Tabelle 9.1 beobachteten Veränderungen unter Beleuchtung mit rotem Licht können z.T. durch die Messung der I-U-Kennlinie selbst bedingt sein. Bevor die I-U-Kennlinie der Solarzelle nach 20-minütiger Beleuchtung mit rotem Licht gemessen wird, erfolgt schon eine Messung der I-U-Kennlinie zur Ermittlung der Solarzellenparameter im Zustand 'vor Beleuchtung'. Zur Aufnahme der I-U-Kennlinie muß die Solarzelle ca. eine Minute mit weißem Licht beleuchtet werden.

**Schlußfolgerung** Die Messungen der I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht unter verschiedener Beleuchtung zeigen also, daß die Beleuchtungsveränderung durch Licht einer Wellenlänge  $< 630$  nm ( $\sim 2$  eV) hervorgerufen wird. Schichten in der Solarzelle, die unterhalb jedoch nicht überhalb dieser Wellenlänge absorbieren, sind die Zn(Se,OH)-Pufferschicht und die gesamte ZnO-Schicht. Da Solarzellen mit CdS-Pufferschicht nur eine sehr geringe Veränderung der Solarzellenparameter unter 20-minütiger Beleuchtung zeigen, die ZnO-Schicht jedoch dort auch enthalten ist, ist zu vermuten, daß die Veränderung durch Lichtabsorption in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht stattfindet.

### 9.1.2 Temperaturabhängige I-U-Messungen

Zur Untersuchung des dominanten Rekombinationsmechanismus und dessen möglicher Veränderung durch Beleuchtung wurden temperaturabhängige I-U-Kennlinien aufgenommen. Dabei

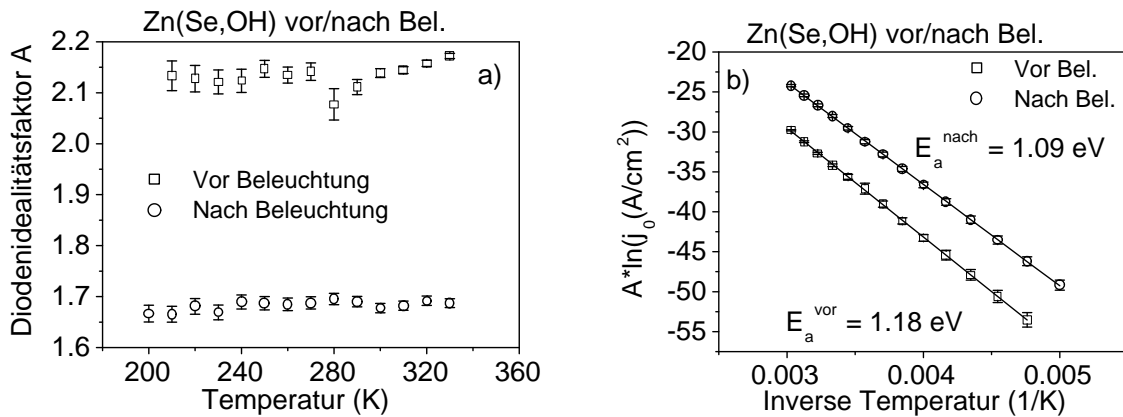
kann aus dem Temperaturverhalten des Diodenidealitätsfaktors und der Höhe der Aktivierungsenergie auf Art und Ort des dominanten Rekombinationsmechanismus geschlossen werden (Kapitel 8.1.2). Die 20-minütige Beleuchtung wird im folgenden nur unter dem AM 1.5-Spektrum, d.h. mit weißem Licht vorgenommen. Abbildung 9.2 zeigt die temperaturabhängigen I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung. Für tiefe



**Abbildung 9.2:** Temperaturabhängige I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung (Rechtecke) und Anpassung nach Gleichung (8.28) (durchgezogene Kurve). Die Temperatur wurde zwischen 200 K und 330 K in Schritten von 10 K variiert. Der Übersichtlichkeit halber sind nur fünf Kennlinien dargestellt.

Temperaturen ist zu sehen, daß die Anpassung nach dem Eindiodenmodell (Gleichung 8.28) im Bereich  $\leq 0.5$  V von der Kennlinie abweicht. Hier kann zum einen ein weiterer Rekombinationsmechanismus die Strom-Spannungscharakteristik beeinflussen und zu Abweichungen in der Anpassung führen. Eine Beschreibung mit einem Zweidiodenmodell verbessert die Anpassung nicht. Dieser Teil der Kennlinie zeigt kein diodenartiges Verhalten. Am ehesten ist von einem spannungsabhängigen Widerstand bei tiefen Temperaturen auszugehen [Hen00] (s. Kapitel 8.1.3). Die Anpassung an die Hauptdiode im Bereich  $\geq 0.5$  V ist jedoch nach wie vor gut.

In Abbildung 9.3 ist der aus den Kennlinien nach Gleichung (8.28) bestimmte Diodenidealitätsfaktor und  $A \ln j_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der inversen Temperatur vor und nach Beleuchtung dargestellt. Die Werte nach Beleuchtung entstammen Abbildung 8.11. Wie in Graph a) zu erkennen, ist der Diodenidealitätsfaktor kaum temperaturabhängig und nimmt vor Beleuchtung Werte zwischen 2.1 und 2.2 an. Ein temperaturunabhängiger Diodenidealitätsfaktor deutet darauf hin, daß bei der Rekombination Tunnelprozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen. Es wird geschlossen, daß die dominante Rekombination einer



**Abbildung 9.3:** Graph a): Diodenidealitätsfaktor A aus der Anpassung der I-U-Kennlinien nach Gleichung (8.28) dargestellt in Abhängigkeit der Temperatur (Rechtecke: vor Beleuchtung; Kreise: nach Beleuchtung).

Graph b): Produkt aus Diodenidealitätsfaktor und Logarithmus der Sperrsättigungsstromdichte in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Die Meßpunkte sind jeweils als Rechtecke eingezeichnet. Die durchgezogene Gerade stellt die Anpassung der Meßpunkte nach Gleichung (8.27) dar.

Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung thermisch aktiviert ist. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt vor Beleuchtung  $E_a = 1.18 \pm 0.04$  eV (Graph b)) und liegt damit über der Bandlücke des Absorbervolumens, die bei 1.08 eV liegt. Das legt den Schluß nahe, daß die dominante Rekombination vor Beleuchtung an der Grenzfläche stattfindet (Kapitel 8.1.2). Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Diodenidealitätsfaktors vor und nach Beleuchtung zeigt, daß sich das Temperaturverhalten des Diodenidealitätsfaktors durch die Beleuchtung nicht ändert (Abbildung 9.3, a). Die Größe des Diodenidealitätsfaktors ändert sich jedoch von Werten über zwei vor Beleuchtung auf Werte deutlich unter zwei nach Beleuchtung. Daneben verändert sich auch die Höhe der Aktivierungsenergie von  $E_a^{vor} = 1.18$  eV auf  $E_a^{nach} = 1.09$  eV (Abbildung 9.3, b).

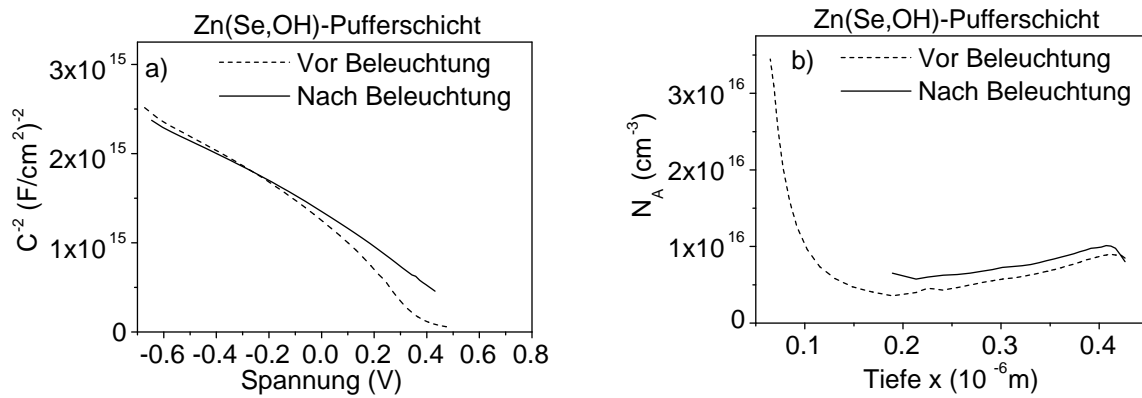
Für thermisch aktivierte Grenzflächenrekombination in einer Heterodiode werden Diodenidealitätsfaktoren von ungefähr eins erwartet (Gleichung 8.20). Die Diodenidealitätsfaktoren aus der Anpassung der Dunkelkennlinie liegen jedoch bei Werten über zwei. Solch hohe Diodenidealitätsfaktoren sind theoretisch nur mit tunnelunterstützter Rekombination bzw. mit dem Umladen von akzeptorartigen Zuständen an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber erklärbar [Ero85, Rub87]. Es wird vermutet, daß letzteres auf die hier untersuchten Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht zutrifft. Das Modell zur Beleuchtungsabhängigkeit der Solarzellenparameter wird in Abschnitt 9.4 vorgestellt.

Die Auswertung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien führt so zu dem Schluß, daß die dominante Rekombination einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung thermisch aktiviert ist und an der Grenzfläche stattfindet. Eine Beleuchtung von 20 Minuten

bewirkt eine Veränderung des Ortes des dominanten Rekombinationsmechanismus. Er findet dann in der Raumladungszone statt und ist nach wie vor thermisch aktiviert.

## 9.2 Kapazitive Messungen vor und nach Beleuchtung

Um mögliche Veränderungen der Diffusionsspannung und der Raumladungszonenweite durch Beleuchtung zu untersuchen, wurden kapazitive Messungen vor und nach Beleuchtung vorgenommen. Abbildung 9.4 zeigt die Mott-Schottky-Auftragung (Graph a)) und das Tiefenprofil der Dotierung vor und nach Beleuchtung (Graph b)). In Graph a) ist zu sehen, daß die Mott-



**Abbildung 9.4:** a) Mott-Schottky-Darstellung einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach einer 20-minütigen Beleuchtung. b) Tiefenprofil der Dotierung der Solarzelle vor und nach Beleuchtung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur im Dunkeln bei einer Frequenz von  $f = 100 \text{ kHz}$ .

Schottky-Auftragung zu gekrümmten Kurven führt. Die Mott-Schottky-Kurve vor Beleuchtung zeichnet sich durch ein Abknicken bei positiven Spannungen aus. Das deutet auf ein inhomogenes Dotierungsprofil hin (Kapitel 8.2). Aufgrund der gekrümmten Kurven wird die Diffusionsspannung wie in Kapitel 8.2 durch eine Anpassung um  $U = 0 \text{ V}$  und eine Extrapolation zur Abszisse mit einer mittleren Dotierung abgeschätzt. Wie in Tabelle 9.2 zu sehen, steigt die Diffusionsspannung um ca. 300 mV durch die Beleuchtung. Mit Gleichung (8.30) läßt sich die Raumladungszonenweite ermitteln. Sie beträgt hier vor der Beleuchtung  $w_a(U = 0V) = 310 \text{ nm}$  und vergrößert sich nach Beleuchtung auf  $w_a(U = 0V) = 330 \text{ nm}$ .

Nach Gleichung (8.51) kann mit den Werten der Raumladungszonenweite und einer mittleren Dotierung der Abstand des Fermi-niveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche abgeschätzt werden. Damit liegt ein Maß für die Inversion der Absorberoberfläche vor (Kapitel 8.3.2). Vor Beleuchtung beträgt  $\Delta E_F \approx 0.4 \text{ eV}$ .

Mit Hilfe der Aktivierungsenergie  $E_a$  aus temperaturabhängigen Messungen der I-U-Kennlinien (Kapitel 9.1.2) kann bei dominanter Rekombination an der Grenzfläche ebenfalls die Stärke der Grenzflächeninversion abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer Oberflächenbandlücke von 1.4 eV und mit einer Aktivierungsenergie von  $E_a = 1.18 \text{ eV}$  beträgt der Abstand des Fermi-

**Tabelle 9.2:** Aus der Kapazität nach Gleichung (8.30) berechnete Raumladungszonenweite  $w_a(U = 0V)$ , aus Abbildung 8.13 ermittelte Diffusionsspannung  $U_D$  und mittlere Dotierung  $N_A$  für eine Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung.

	Vor Beleuchtung	Nach Beleuchtung
$w_a$ [nm]	310	330
$U_D$ [mV]	500	800
mittl. $N_A$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$6 \times 10^{15}$	$8 \times 10^{15}$
$\Delta E_F$ [eV]	0.4	0.1

niveaus von der Leitungsbandkante an der Absorberoberfläche  $\Delta E_F \approx 0.2$  eV. Er liegt damit um ca. 0.2 eV unter dem Wert, der mit Gleichung (8.51) ermittelt wurde (Kapitel 9.1.2). Wie in Kapitel 8.3.5 erläutert, stellt der Wert aus den temperaturabhängigen I-U-Kennlinien eine untere Grenze dar.

Nach Beleuchtung verkleinert sich  $\Delta E_F$  auf ca. 0.1 eV (vgl. Kapitel 8.3.5). Die Inversion der Grenzfläche nimmt also durch eine 20-minütige Beleuchtung zu.

In Graph b) ist zu sehen, daß das Dotierungsprofil vor und nach Beleuchtung weitgehend identisch ist. Nur die Höhe der Dotierung unterscheidet sich etwas und der Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche Pufferschicht/Absorber ist nach Beleuchtung bei der hier verwendeten angelegten Spannung von bis +0.5 V nicht zu beobachten. Das Dotierungsprofil der unbeleuchteten Solarzelle ähnelt sehr dem der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht, wo ebenfalls ein Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche zu beobachten war (Abbildung 8.14). Der Anstieg des Dotierungsprofils in Abbildung 9.4 kann ebenfalls auf den Einfluß freier Elektronen an der Grenzfläche zurückgeführt werden [Her97].

### 9.3 Spannungsabhängige Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung

Die Messung der spannungsabhängigen Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung einer Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle gibt Aufschluß über die Änderung der Photostromsammlung. Abbildung 9.5 zeigt die spannungsabhängige Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht und einer Standard-ZnO:Ga-Schicht von ca. 400 nm vor und nach Beleuchtung (vgl. Abbildung 8.23 mit einer ca. 100 nm dicken ZnO:Ga-Schicht). Die Quantenausbeute wurde jeweils um den Einfluß des Serienwiderstandes korrigiert (Tabelle 9.1). Abbildung 9.6 zeigt die Werte für  $L_{eff}^*$  und K aus der Anpassung nach Gleichung (8.45). Vor Beleuchtung nimmt die Photostromsammlung in allen Wellenlängenbereichen deutlich mit zunehmender positiver Vorspannung ab, was sich in einer Reduktion des Vorfaktor K mit der Spannung niederschlägt. Dies spiegelt den 'Knick' in der I-U-Kennlinie bzw. den niedrigen Füllfaktor wieder (Abbildung



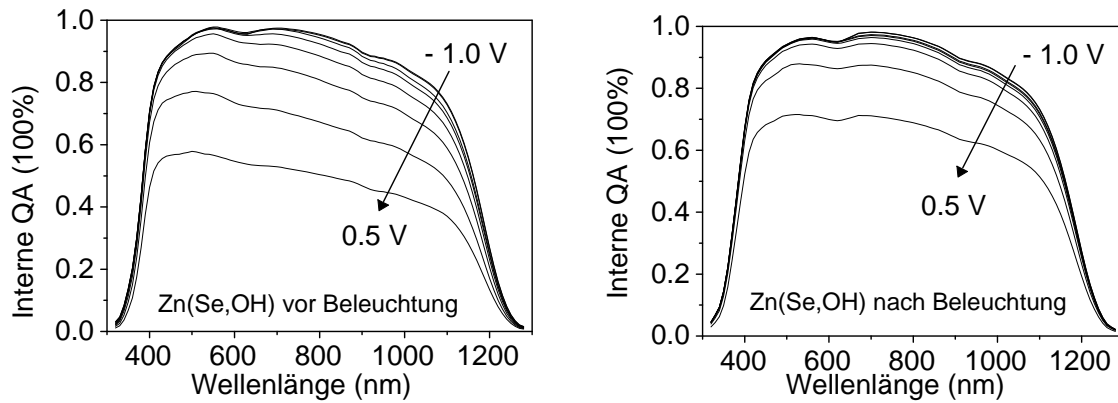


Abbildung 9.5: Spannungabhängige, interne Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung.

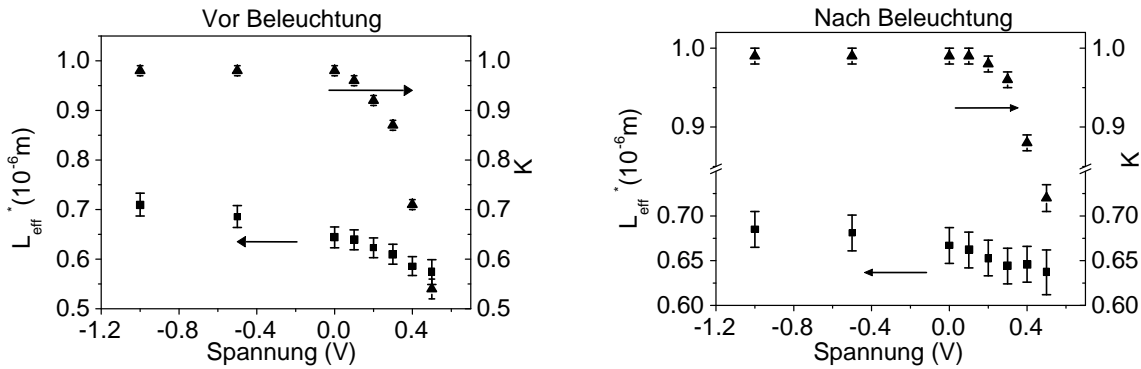


Abbildung 9.6: Nach Gleichung (8.45) für  $L_{eff}^*$  und  $K$  ermittelte Werte der internen Quantenausbeute einer Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzelle vor und nach Beleuchtung.

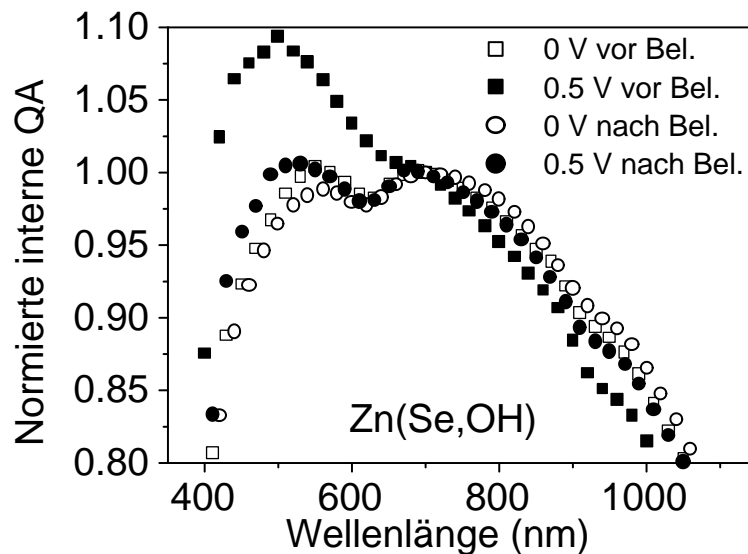
9.1), da die Quantenausbeute die Differenz zwischen Hell- und Dunkelkennlinie wiedergibt. Die Abnahme der Photostromsammlung ist durch zunehmende Rekombinationsverluste bedingt. Dies wird zum einen durch das abnehmende elektrische Feld verursacht (Gleichung 8.47), zum anderen kann die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit unter Vorspannung zunehmen und Rekombinationsverluste erhöhen [Rum01].

Da die Solarzelle vor Beleuchtung durch Grenzflächenrekombination dominiert ist, kann hier die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S$  aus der Quantenausbeute nach Gleichung (8.46) abgeschätzt werden. Mit den Werten aus Tabelle 9.2 und  $K = 0.98$  ergibt sich  $S = 3 \times 10^4$  cm/s. Damit liegt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit um etwa eine Größenordnung unter der von Solarzellen ohne Pufferschicht bzw. mit Zink-Vorbehandlung (Kapitel 8.3.5).

Daneben ist eine Abnahme der effektiven Sammlungsweite mit zunehmender positiver Spannung zu beobachten.  $L_{eff}^*$  nimmt von  $0.71 \mu\text{m}$  ( $U = -1.0$  V) auf  $0.57 \mu\text{m}$  ( $U = 0.5$  V) ab. Die Gesamtvariation beträgt demnach  $140$  nm.

Nach Beleuchtung ist die Abnahme der Quantenausbeute insgesamt mit zunehmender positiver Spannung kleiner, so daß auch der Vorfaktor  $K$  weniger reduziert wird. Die effektive Sammlungslänge wird wenig von einer angelegten Vorspannung variiert und nimmt Werte zwischen  $0.69 \mu\text{m}$  ( $U = -1.0 \text{ V}$ ) und  $0.64 \mu\text{m}$  ( $U = 0.5 \text{ V}$ ) an. Die Variation von  $L_{eff}^*$  mit der Spannung ist somit nach Beleuchtung geringer und beträgt nur  $50 \text{ nm}$ .

Abbildung 9.7 zeigt die auf eine Wellenlänge von  $\lambda = 700 \text{ nm}$  normierte Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung bei jeweils zwei Vorspannungen. Hier wird verdeutlicht, daß vor



**Abbildung 9.7:** Ausschnitt der auf eine Wellenlänge von  $\lambda = 700 \text{ nm}$  normierten internen Quantenausbeute aus Abbildung 9.5 für zwei verschiedene Vorspannungen ( $0 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ V}$ ) vor bzw. nach Beleuchtung (vor bzw. nach Bel.).

Beleuchtung die Sammlung im langwelligeren Bereich ( $900 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ ) stärker mit positiver Vorspannung abnimmt als danach, d.h. daß nach Beleuchtung die Variation der Raumladungszone eingeschränkt ist.

Im kurzwelligen Bereich ist die Quantenausbeute vor Beleuchtung unter positiver Vorspannung im Vergleich relativ erhöht. Diese Erhöhung ist in einem Wellenlängenbereich zu beobachten, in dem die  $\text{Zn}(\text{Se,OH})$ -Pufferschicht absorbiert. Nach der Beleuchtung ist diese Erhöhung kaum zu beobachten.

**Schlußfolgerung und Diskussion** Die Erhöhung der Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich, wie sie auch bei Solarzellen mit  $\text{CdS}$ -Pufferschicht unter positiver Vorspannung zu beobachten war (Abbildung 8.19), deutet auf photoleitende Eigenschaften der  $\text{Zn}(\text{Se,OH})$ -Pufferschicht hin. Dann ist der Serienwiderstand wellenlängenabhängig, wird photomoduliert und ändert sich durch die Beleuchtung unter positiver Vorspannung (Gleichung 8.43). Diese

Änderung ist jedoch geringer als bei Solarzellen mit CdS-Pufferschicht. In CdS-Pufferschichten wird die Photomodulation durch ein Einfangen von photogenerierten Ladungsträger in Zustände in der Pufferschicht erklärt. Eine ähnliche Erklärung kann auch hier gefunden werden. Sie wird in nächsten Abschnitt 9.4 vorgestellt.

Nach Beleuchtung hat die Zn(Se,OH)-Pufferschicht ihre photoleitenden Eigenschaften weitgehend verloren. Eine Überhöhung der Quantenausbeute kann kaum beobachtet werden. Das deutet darauf hin, daß durch eine 20-minütige Beleuchtung die Eigenschaften der Pufferschicht verändert werden.

Auffällig ist die unterschiedliche Änderung der effektiven Sammlungslänge unter Vorspannung vor und nach Beleuchtung (Abbildung 9.6). Nach einer 20-minütigen Beleuchtung bleibt die Änderung der effektiven Sammlungslänge und damit der Raumladungszonenweite unter Vorspannung klein. Ein solches Verhalten kann durch eine hohe Dichte von Grenzflächenzuständen an der Absorberoberfläche bedingt sein, so daß die Raumladungszonenweite nach Gleichung (8.52) vom Ladungsneutralitätsniveau bestimmt ist und nur wenig varriert werden kann. Vor Beleuchtung ist eine sehr viel größere Variation möglich. Das deutet darauf hin, daß durch Beleuchtung Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht bzw. Grenzflächenzustände an der Absorberoberfläche verändert werden.

## 9.4 Modell für lichtinduzierte Effekte in ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen

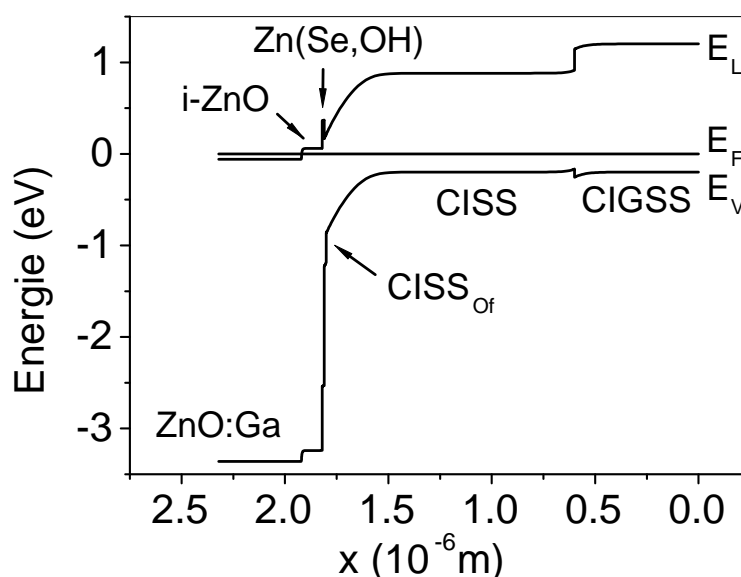
### 9.4.1 Numerische Simulationen

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt, verändert eine längere Beleuchtung die elektrischen Eigenschaften einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht. Auffälligstes Merkmal ist die deutliche Erhöhung des Füllfaktors und damit des Wirkungsgrades. Anhand der vorliegenden Daten wird im folgenden ein Modell zur Erklärung der Veränderung der Eigenschaften von ZnO/Zn(Se,OH)/CIGSS-Solarzellen unter Beleuchtung entwickelt. Es baut auf Arbeiten von Eron, Topic, Hou und Walter an CdS-Pufferschichten auf [Ero85, Top97, Hou96, Wal95]. Zunächst werden die Parameter und die Annahmen für die Simulationsrechnungen mit dem Programm SCAPS [Nie96, Bur00] vorgestellt und erläutert. Mit SCAPS können nur prinzipiell die Charakteristiken von CIGSS-Solarzellen simuliert werden, da die Simulation nur eindimensionale Effekte und keine Inhomogenitäten berücksichtigt. Darüberhinaus sind die zur Simulation verwendeten Parameter mittlere Abschätzungen und stammen aus Ergebnissen dieser Arbeit, insbesondere aus den Kapiteln 5.2, 6.2 und 8.3 und aus Literaturangaben. Die an der Grenzfläche zum Absorber möglicherweise auftretenden Oxid- bzw. Hydroxidschichten können ebenso nicht berücksichtigt werden.

Die wesentlichen, zur Simulation verwendeten Parameter der einzelnen Schichten sind in Tabelle 9.3 dargestellt. Daraus ergibt sich das Banddiagramm aus Abbildung 9.8. Aufgrund der Ergebnisse der Kompositionsanalyse mittels ERDA (Kapitel 5.2) wurde der Absorber bei der Simulation in drei verschiedenen dicke Bereiche CISS<sub>Of</sub>, CISS und CIGSS mit unterschiedlicher

**Tabelle 9.3:** Parameter zur numerischen Simulation von Solarzellen auf der Basis von CIGSS mit einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit dem Programm SCAPS. Die Vorzeichen für die Leitungsbanddiskontinuitäten ergeben sich vom Mo-Rückkontakt ausgehend zum ZnO-Fenster (s. Abbildung 9.8).

	ZnO:Ga	i-ZnO	Zn(Se,OH)	CISS <sub>Of</sub>	CISS	CIGSS
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	0.4	0.1	0.01	0.01	1.2	0.6
$E_g$ [eV]	3.3	3.3	2.9	1.4	1.08	1.4
$\Delta E_C$ [eV]	-	-0.3	0.2	-	-0.22	
$N_{A,D}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$10^{20}$	$10^{18}$	$10^{15}$	$10^{16}$	$10^{16}$	$10^{16}$



**Abbildung 9.8:** Mit dem Programm SCAPS simuliertes Banddiagramm einer Solarzelle auf der Basis von CIGSS und Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung. Eine Ausschnittsvergrößerung der Grenzfläche zur Pufferschicht ist in Abbildung 9.13 zu sehen.

Bandlücke eingeteilt (Tabelle 9.3).

Die Banddiskontinuität zwischen den Absorberbereichen ergibt sich aus der unterschiedlichen Zusammensetzung. Ein erhöhter Ga-Gehalt bewirkt vor allem einen Leitungsbandversatz, ein erhöhter S-Gehalt macht sich im wesentlichen in einem Valenzbandversatz bemerkbar (Kapitel 5.2). Der hier angenommene Bandversatz ist eine Abschätzung.

Der Oberflächenbereich des Absorbers mit aufgeweiteter Bandlücke (CISS<sub>Of</sub>) enthält einen höheren Schwefelanteil. Die Bandlücke wurde mit 1.4 eV [Mor01, Wei01] (Kapitel 8.1.4), die Dicke dieses Bereichs mit 10 nm angenommen. Im realen Bauteil kann dieser Bereich auch

größer sein. Die wesentlichen Aussagen der Simulation werden dadurch jedoch nicht betroffen. Für den Leitungsbandversatz  $\Delta E_C$  zwischen der Pufferschicht und der Oberfläche des Absorbers  $\text{CISS}_{Of}$  wird in der Simulation ein Betrag von 0.2 eV verwendet. Dies ist, wie in Kapitel 2.1 erläutert, plausibel, da es Hinweise darauf gibt, daß direkte Tunnelprozesse in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht für den Transport der photogenerierten Ladungsträger keine zentrale Rolle spielen können. Höhere Leitungsbanddiskontinuitäten würden jedoch signifikante Tunnelbeiträge bedeuten.

Die Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und die Bandlücke geht mit 10 nm (Kapitel 6.2) und 2.9 eV in die Simulation ein. Dieser Wert für die Bandlücke wurde in naßchemisch abgeschiedenen Zn(Se,OH)-Pufferschichten gefunden [Lok98].

Für die Diskontinuität im Leitungsband von Zn(Se,OH) zum i-ZnO wurde aus den Messungen der Diskontinuität CdS/i-ZnO ein Wert von - 0.3 eV abgeschätzt (Kapitel 2.1). Deutlich größere negative Werte würden bei einer Diskontinuität von 0.2 eV zwischen Zn(Se,OH) und  $\text{CISS}_{Of}$  einen signifikanten Spannungsabfall über der Pufferschicht und einen reduzierten Spannungsabfall über dem Absorber bedeuten.

Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von  $N_A \approx 10^{20} /\text{cm}^3$  [JW99] ist das ZnO:Ga entartet und das Fermi-niveau befindet sich im Leitungsband ca. 0.06 eV von der Leitungsbandkante entfernt. Für eine Ladungsträgerkonzentration von  $10^{18} /\text{cm}^3$  des i-ZnO [Ruc96] befindet sich das Fermi-niveau ca. 0.06 eV unterhalb des Leitungsbands.

Die Dotierung der Zn(Se,OH)-Pufferschicht wird in Anlehnung an Simulationen mit CdS-Pufferschichten mit  $N_D \approx 10^{15} /\text{cm}^3$  abgeschätzt [Nie98b]. Für die Dotierung des gesamten Absorberbereichs wird ein Wert von  $N_A = 10^{16} /\text{cm}^3$  eingesetzt (Kapitel 8.2). Inhomogenitäten des Dotierungsprofils können nicht berücksichtigt werden.

Mit dem Programm SCAPS können darüberhinaus Defekte bzw. Zustände unterschiedlichen Typs in den einzelnen Schichten bzw. an Grenzflächen berücksichtigt werden. Die verwendeten Werte der Defektdichten in den einzelnen Schichten und an der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Absorberoberfläche sind in Tabelle 9.4 aufgelistet.

Aus Kapitel 6.2 ging hervor, daß die Ga-enthaltende Schicht (CIGSS) zum Rückkontakt kleinere Kristalle besitzt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sie eine etwas höhere Dichte an Defekten aufweist. Deshalb wurde eine Dichte von 'neutralen' Defekten in Höhe von  $10^{16} /\text{cm}^3$  angenommen, die als Rekombinationszentren wirken. Arbeiten von Rau [Rau98b] zeigen, daß der hier verwendete Absorbertyp eine geringe Dichte tiefer Störstellen aufweist. In die Simulation gehen deshalb im Absorber nur flache Defekte in Valenzbandnähe ein.

Der anschließende CISS-Absorberbereich weist größere Kristalle auf. Die angenommene Dichte 'neutraler' Defekte beträgt  $3 \times 10^{15} /\text{cm}^3$  in Valenzbandnähe. Mit dieser Defektdichte ergibt sich eine Diffusionslänge der Elektronen im CISS-Absorberbereich von ca. 0.6  $\mu\text{m}$ , wie sie aus Messungen der Kapazität und der Quantenausbeute ermittelt wurde (Kapitel 8.2 und 8.3). Für den Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche geht in die Simulation eine etwas höhere Dichte neutraler Defekte in Höhe von  $10^{16} /\text{cm}^3$  ein. Diese Defektdichten im

**Tabelle 9.4:** Angenommene Defektdichten in den jeweiligen Schichten der Solarzelle und an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorberoberfläche (Zn(Se,OH) - CISS<sub>Of</sub>) vor und nach Beleuchtung bzw. durch Beleuchtung unveränderte Defektdichten. Sind die Zustände energetisch verteilt, so ist die Dichte auf die Energie normiert und besitzt die Einheit 1/(cm<sup>3</sup>eV), Zustände einer Energie besitzen die Einheit cm<sup>3</sup>. CISS<sub>Of</sub> bezeichnet den Bereich aufgeweiteter Bandlücke an der Absorberoberfläche, CISS den Volumenbereich des Absorbers und CIGSS den Ga-enthaltenden Bereich des Absorbers zum Rückkontakt. Ein 'neutraler' Zustand N<sub>n</sub> im Programm SCAPS trägt zur Rekombination, aber nicht zur Raumladungsdichte bei. N<sub>Ak</sub> bezeichnet die Dichte tiefer, akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht, N<sub>A,i</sub> die Dichte akzeptorischer Grenzflächenzustände und N<sub>D,i</sub> die Dichte donatorischer Grenzflächenzustände.

Schicht, Grenzfl.	Unverändert	Vor Beleuchtung	Nach Beleuchtung
ZnO:Ga, i-ZnO	N <sub>n</sub> = 10 <sup>17</sup> /cm <sup>3</sup>		
Zn(Se,OH)		N <sub>Ak</sub> = 2x10 <sup>18</sup> /(cm <sup>3</sup> eV)	N <sub>Ak</sub> = 10 <sup>12</sup> /(cm <sup>3</sup> eV)
Zn(Se,OH)-CISS <sub>Of</sub>		N <sub>A,i</sub> = 7x10 <sup>11</sup> /(cm <sup>2</sup> eV)	N <sub>A,i</sub> = 10 <sup>10</sup> /(cm <sup>2</sup> eV)
		N <sub>D,i</sub> = 10 <sup>13</sup> /(cm <sup>2</sup> eV)	N <sub>D,i</sub> = 10 <sup>13</sup> /(cm <sup>2</sup> eV)
CISS <sub>Of</sub>	N <sub>n</sub> = 10 <sup>16</sup> /cm <sup>3</sup>		
CISS	N <sub>n</sub> = 3x10 <sup>15</sup> /cm <sup>3</sup>		
CIGSS	N <sub>n</sub> = 10 <sup>16</sup> /cm <sup>3</sup>		

Absorber werden ebenso für die Simulation der Solarzellen in Kapitel 10 verwendet und nicht verändert.

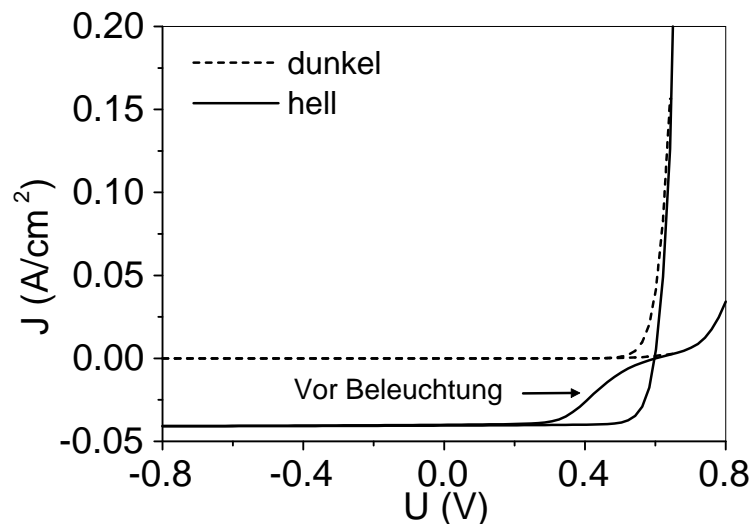
Zentral für die Simulation der Eigenschaften der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung ist die Annahme, daß die Pufferschicht vor der Beleuchtung eine große Anzahl von akzeptorischen Zuständen enthält. Die Dichten der Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und an der Grenzfläche Zn(Se,OH)-CISS<sub>Of</sub> sind Fitparameter der Simulation und ergeben sich aus der Anpassung an die gemessenen Eigenschaften der Solarzellen. Vor Beleuchtung beträgt die Höhe akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht 2x10<sup>18</sup>/(cm<sup>3</sup>eV). Diese Zustände sind energetisch um die Mitte der Bandlücke der Pufferschicht verteilt.

Darüberhinaus gehen in die Simulation akzeptorische Zustände an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber in Höhe von 7x10<sup>11</sup>/(cm<sup>2</sup>eV) ein, die um die Mitte der Oberflächenbandlücke des Absorbers verteilt sind. Sie führen zu Oberflächenrekombination, die in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung als dominanter Rekombinationsprozeß gefunden wurde, und sind aufgrund der geringen Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht im realen Bauelement nur schwer von Zuständen in der Pufferschicht zu unterscheiden. Darüberhinaus wird die Dichte donatorischer Oberflächenzustände mit 10<sup>13</sup>/(cm<sup>2</sup>eV) in Leitungsbandnähe abgeschätzt [Rau99b]. Es wird angenommen, daß sie durch die Zink-Vorbehandlung aufgebracht werden (Kapitel 7.2).

Nach Beleuchtung wird davon ausgegangen, daß die Dichte akzeptorischer Zustände reduziert ist. Dies simuliert den persistenten Einfang von photogenerierten Ladungsträgern in akzeptorische Zustände. Mit einer Akzeptordichte von  $10^{12}/(\text{cm}^3\text{eV})$  in der Pufferschicht,  $10^{10}/(\text{cm}^2\text{eV})$  an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber und einer Donatordichte von  $10^{13}/(\text{cm}^2\text{eV})$  ebenfalls an der Grenzfläche lassen sich die experimentellen Charakteristiken von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung beschreiben.

Die Ergebnisse der Simulation der I-U-Kennlinien, den sich daraus ergebenden Solarzellenparameter, der Kapazität und Quantenausbeute werden nun vorgestellt. Die Diskussion der Ergebnisse anhand des Banddiagramms findet sich im folgenden Kapitel 9.4.2. Abbildung 9.9 zeigt die simulierten I-U-Kennlinien im Zustand vor und nach Beleuchtung. Die dazugehörigen Solarzellenparameter aus der Simulation und zum Vergleich aus der Messung (Tabelle 9.1) sind in Tabelle 9.5 dargestellt. Die berechnete I-U-Kennlinie zeigt wie die gemessene Kennlinie deutlich einen 'Knick' bei positiven Vorspannungen vor Beleuchtung (vgl. Abbildung 9.1). Nach Beleuchtung ist er nicht mehr sichtbar. Der Füllfaktor steigt so deutlich an. Damit verbunden ist eine Zunahme des Wirkungsgrades.

Das deutliche Ansteigen des Füllfaktors wurde ebenfalls im realen Bauelement beobachtet (Tabelle 9.5). Auch die Kurzschlußstromdichte nimmt leicht zu. Die Leerlaufspannung dagegen nimmt in der Simulation im Unterschied zum realen Bauelement durch Beleuchtung etwas ab. Ein Vergleich mit den Messungen an den realen Bauelementen (Tabelle 9.5) zeigt außerdem, daß die Kurzschlußstromdichten, Füllfaktoren und Wirkungsgrade aus der Simulation deutlich



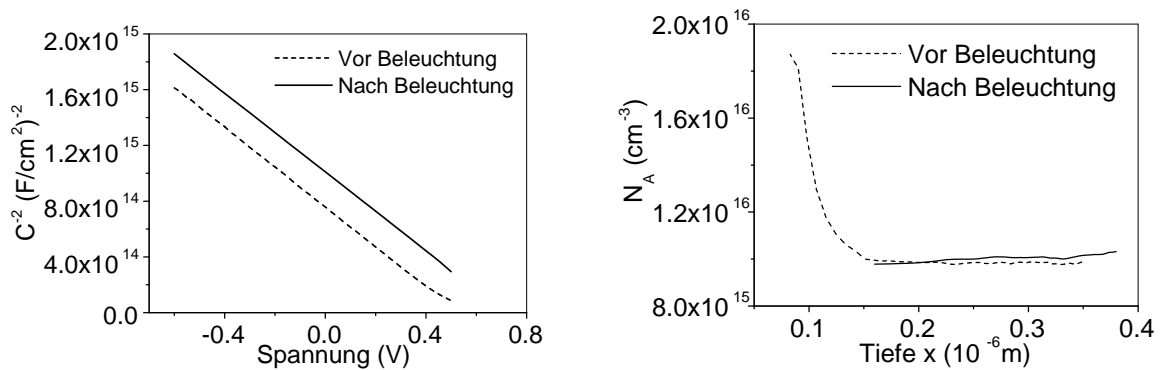
**Abbildung 9.9:** Mit dem Programm SCAPS simulierte Hell- und Dunkelkennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht im Zustand vor und nach Beleuchtung. Die sich ergebenden Solarzellenparameter sind in Tabelle 9.5 dargestellt und die zur Simulation verwendeten Parameter in Tabelle 9.3 bzw. 9.4.

**Tabelle 9.5:** Solarzellenparameter aus der Simulation und Messung (Tabelle 9.1) der I-U-Kennlinien einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung im Vergleich.

	$V_{oc}$	$J_{sc}$	FF	$\eta$
	[mV]	[mA/cm <sup>2</sup> ]		[%]
Vor Beleuchtung, Sim.	601	40.0	0.5	12.1
Nach Beleuchtung, Sim.	599	40.5	0.81	19.5
Vor Beleuchtung, Mess.	568	33.4	0.34	6.4
Nach Beleuchtung, Mess.	586	33.7	0.69	13.6

über denen der Messung liegen. Dies ist auf die Nicht-Berücksichtigung von Reflexions- und Absorptionseffekten, Abschattung, Widerständen, sowie dreidimensionalen Effekten in der Simulation zurückzuführen. Die Solarzellen sind idealisiert.

Um die Veränderung der Raumladungszonenweite und der Diffusionsspannung durch Beleuchtung zu simulieren, wird die spannungsabhängige Kapazität berechnet. In Abbildung 9.10 ist die aus der Simulation erhaltene Mott-Schottky-Auftragung und das Dotierungsprofil in der Raumladungszone dargestellt. Die Mott-Schottky-Auftragung ergibt annähernd eine Gerade. Ein Abknicken bei positiven Vorspannungen, wie es in Abbildung 9.4 vor Beleuchtung beobachtet wurde, ist in der Simulation ebenfalls zu sehen, jedoch weniger ausgeprägt. Eine Extrapolation der Geraden führt auf eine Diffusionsspannung von ca. 520 mV vor Beleuchtung und von ca. 720 mV nach Beleuchtung. Aus der Simulation der Kapazität ergibt sich so eine um ca. 200 mV vergrößerte Diffusionsspannung durch Beleuchtung. Die Simulation bestätigt also die Beobachtung einer deutlichen Zunahme der Diffusionsspannung (Tabelle 9.2).



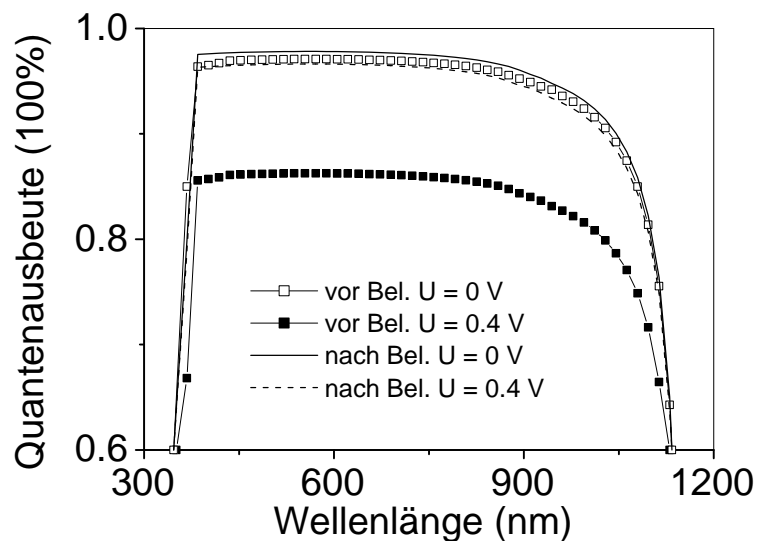
**Abbildung 9.10:** Graph a) zeigt die Mott-Schottky-Auftragung aus der Simulation mit dem Programm SCAPS einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung. In Graph b) ist der dazugehörige Verlauf der Dotierung in Abhängigkeit der Tiefe zu sehen.



Damit einher geht eine Erhöhung der Raumladungszonenweite, wie aus dem Verschieben der Gerade in der Mott-Schottky-Auftragung in Abbildung 9.10 zu größeren Werten von  $1/C^2$  zu erkennen ist. Die nach Gleichung (8.30) berechnete Raumladungszonenweite beträgt vor Beleuchtung 250 nm und vergrößert sich durch Beleuchtung auf 280 nm. Die relative Vergrößerung entspricht ungefähr der aus der Messung, die 20 nm betrug (Tabelle 9.2).

Der Verlauf des simulierten Dotierungsprofils in Graph b) entspricht dem des gemessenen. Vor Beleuchtung kann die Raumladungszone bei positiven Spannungen von 0.5 V bis an die Grenzfläche Pufferschicht/Absorber verkleinert werden, so daß der durch die Konzentration freier Elektronen bedingte Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche beobachtet werden kann (Kapitel 8.2). Nach Beleuchtung ist dies nicht möglich.

Die Messung der Quantenausbeute vor Beleuchtung zeigte, daß die Quantenausbeute insgesamt durch Anlegen einer positiven Spannung wesentlich reduziert wird und die Variation der Raumladungszone größer ausfällt als nach Beleuchtung (Abschnitt 9.3). Nach Beleuchtung bleibt die Quantenausbeute in allen Wellenlängenbereichen ebenso wie die effektive Sammlungslänge unter Vorspannung weitgehend konstant. Abbildung 9.11 zeigt die Simulation der Quantenausbeute vor und nach Beleuchtung für zwei verschiedene Vorspannungen. Durch Beleuchtung wird



**Abbildung 9.11:** Simulierte Quantenausbeute einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor und nach Beleuchtung bei einer Vorspannung von  $U = 0$  V bzw. 0.4 V.

die Quantenausbeute insgesamt etwas angehoben (vgl. vor und nach Bel. bei  $U = 0$  V). Eine Normierung (hier nicht gezeigt) ergibt ebenso eine leichte Verbesserung der Sammlung im langwelligen Bereich und damit eine etwas vergrößerte Raumladungszone nach Beleuchtung.

Das Anlegen einer Vorspannung führt für die Solarzelle nach einer Beleuchtung zu keiner wesentlichen Änderung der Quantenausbeute. Die Quantenausbeute der unbeleuchteten Solarzelle



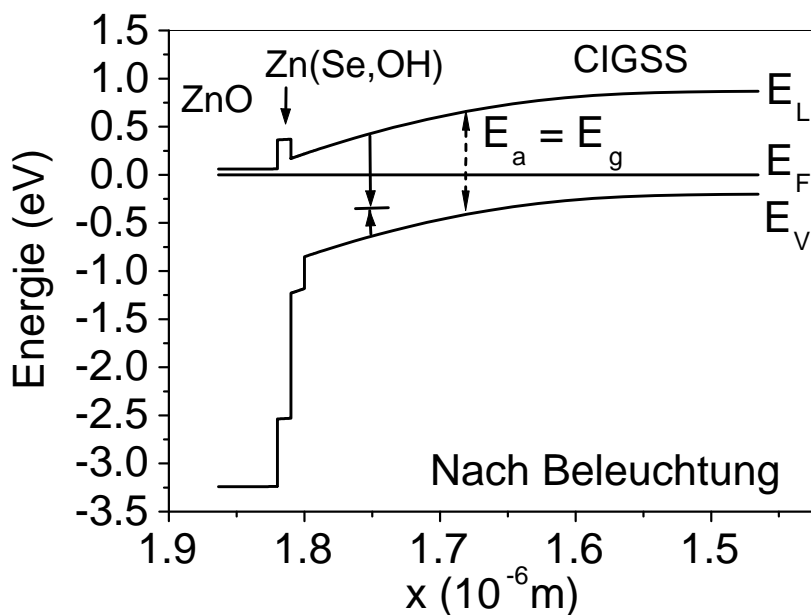
Grenze darstellt. Das Zustandekommen der Unterschiede liegt an der in Kapitel 8.3.5 erläuterten Spannungsabhängigkeit von  $\Phi_b^p$  bei der Messung der temperaturabhängigen I-U-Kennlinien.

Bei einem Abstand des Fermi-niveaus  $\Delta E_F = 0.4$  eV von der Leitungsbandkante führen die akzeptorischen Zustände an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber dazu, daß die Rekombination an der Grenzfläche effektiv wird. Bei der hier angenommenen Akzeptordichte von  $N_{A,i} = 7 \times 10^{11} / (\text{cm}^2 \text{eV})$  überwiegt die Rekombination an der Grenzfläche. Damit läßt sich der in der Messung gefundene Fall von thermisch aktivierter Rekombination an der Grenzfläche (Kapitel 9.1.2)) anhand der Simulation bestätigen. Da angenommen wird, daß die akzeptorischen Zustände in der Pufferschicht eine breite energetische Verteilung haben, kann es bei zunehmender positiver Vorspannung zu einer Umladung dieser Zustände kommen. Dadurch wird die Strom-Spannungscharakteristik verändert (Gleichung 8.28). Ein zusätzlicher Term im Exponenten der Diodengleichung, der die spannungsabhängige Umladung von Zuständen berücksichtigt, führt dazu, daß Diodenidealitätsfaktoren  $> 2$  ermittelt werden, wie es in [Ero85, Rub87] gefunden wurde.

Aus Abbildung 9.12 geht hervor, daß ein Teil der Spannung über der Pufferschicht ( $\approx 0.1$  eV) und der i-ZnO-Schicht ( $\approx 0.2$  eV) abfällt. Durch diesen Spannungsabfall wird die Raumladungszonenweite und die Diffusionsspannung reduziert, was ebenso anhand der Messung und Simulation der Kapazität sichtbar wird (Abbildung 9.4 bzw. 9.10). Das Anlegen von positiven Spannungen führt schnell zu einer Verkleinerung der Raumladungszonenweite bis an die Grenzfläche, so daß beim Erstellen des Dotierungsprofils der Anstieg der Dotierung zur Grenzfläche bedingt durch die Konzentration freier Elektronen beobachtet werden kann.

Beträgt der energetische Abstand vom Fermi-niveau zur Leitungsbandkante mehr als ca. 0.4 eV, so stellt die Pufferschicht eine Barriere für die photogenerierten Elektronen dar, die vom Absorber in das ZnO-Fenster gelangen. Ladungsträger gehen dann an der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht durch Rekombination verloren und die Photostromsammlung sinkt. Mit zunehmender positiver Vorspannung nimmt diese Barriere zu und als Folge nimmt die Quantenausbeute insgesamt ab. Dies wird bei der Simulation und Messung der Quantenausbeute sichtbar (Abbildung 9.5, 9.6, 9.11). Da die Photostromsammlung bei positiven Vorspannungen reduziert ist, entsteht in der I-U-Hellkennlinie der beobachtete 'Knick' und es ergibt sich ein niedriger Füllfaktor (Abbildungen 9.1 und 9.9, Tabellen 9.1 und 9.5).

Im folgenden werden die Eigenschaften der Solarzelle nach Beleuchtung vorgestellt und die Unterschiede zum Zustand vor Beleuchtung erläutert. In Abbildung 9.13 ist das Banddiagramm der Simulation einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung zu sehen. Im realen Bauteil wird davon ausgegangen, daß photogenerierte Löcher in akzeptorischen Zuständen in der Pufferschicht eingefangen werden. Dies wird dadurch simuliert, daß die Dichte akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht auf  $N_{A,k} = 10^{12} / (\text{cm}^3 \text{eV})$  und an der Grenzfläche zum Absorber auf  $N_{A,i} = 10^{10} / (\text{cm}^2 \text{eV})$  durch Beleuchtung zurückgeht (Tabelle 9.4). Das Fermi-niveau in der Pufferschicht und an der Absorber/Pufferschicht-Grenzfläche wird in Richtung des Leitungsbandes verschoben, da die Kompensation der donatorischen



**Abbildung 9.13:** Simulierter Bandverlauf einer Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht nach Beleuchtung. Eingezeichnet ist der dominante Rekombinationsprozeß und die Aktivierungsenergie  $E_a$ . Ausgefüllte Pfeile stellen thermisch aktivierte Prozesse dar. Der dominante Rekombinationsprozeß ist thermisch aktiviert und findet in der Raumladungszone statt.

Oberflächenzustände reduziert wird ( $N_{D,i} = 10^{13}/(\text{cm}^2 \text{eV})$ ). Existieren donatorische Oberflächenzustände in dieser Größenordnung, so ist die Lage des Fermi-niveaus nach Gleichung (8.50) vom Neutralitätsniveau bestimmt. Hier liegt es ca. 1.3 eV von der Valenzbandkante entfernt, d.h.  $\Delta E_F$  beträgt ca. 0.1 eV. Die Inversion der Grenzfläche Absorber/Pufferschicht wird also im Vergleich zum Zustand vor Beleuchtung verstärkt. Da dort im Zustand nach Beleuchtung darüberhinaus eine geringere Dichte akzeptorischer Zustände existiert, wird die Rekombination an der Absorberoberfläche weniger effektiv. Die dominante Rekombination wird dadurch in die Raumladungszone verschoben und die gemessene Aktivierungsenergie entspricht der Bandlücke im Absorbervolumen von 1.08 eV.

Die Spannung fällt nach Beleuchtung nahezu vollständig über dem Absorber ab. Dadurch nehmen die Diffusionsspannung um ca. 0.3 V und die Raumladungszonenweite um ca. 30 nm zu (Abbildung 9.4 und 9.10). Die Raumladungszonenweite kann nur wenig mit einer angelegten Vorspannung variiert werden, wie es anhand der spannungsabhängigen Quantenausbeute sichtbar wird (Abbildung 9.6 und 9.11), da die Raumladungszonenweite von der Größe des Ladungsneutralitätsniveaus bestimmt wird.

Durch die erhöhte Grenzflächeninversion ist der energetische Abstand vom Fermi-niveau zur Leitungsbandkante der Pufferschicht klein. Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht stellt auch bei positiven Vorspannung keine effektive Barriere für den Transport photogenerierter Ladungsträger ins ZnO mehr dar. Die Quantenausbeute sinkt somit bei positiver Vorspannung kaum ab (Abbildung

9.5). Ein 'Knick' in der I-U-Hellkennlinie kann nicht mehr beobachtet werden und der Füllfaktor steigt (Abbildungen 9.1 und 9.9, Tabellen 9.1 und 9.5). Darüberhinaus kann ein Anstieg des Dotierungsprofils anhand von Kapazitätsmessungen nun nicht mehr beobachtet werden, da das Anlegen einer höheren Spannung als vor Beleuchtung notwendig ist, um die Raumladungszone bis zur Grenzfläche Pufferschicht/Absorber zu verkleinern (Abbildung 9.4 und 9.10).

In der Simulationsrechnung ist im Gegensatz zur Messung die Leerlaufspannung nach Beleuchtung verringert (Tabelle 9.1). Dies liegt an der Reduktion des Spannungsabfalls über der Pufferschicht und der niedrigeren Barriere für die Injektion von Elektronen aus dem ZnO in den Absorber nach Beleuchtung (vgl. Abbildung 8.20, sowie die Banddiagramme in Abbildung 9.12 und 9.13). Dadurch nimmt der Rekombinationsstrom zu und die Leerlaufspannung sinkt. Im realen Bauelement können jedoch noch andere Effekte eine Rolle spielen, wie z.B. die persistente Photoleitung [Mey99] (s. Einleitung zum Kapitel), die zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung durch Beleuchtung führen, wie es im realen Bauelement beobachtet wurde, und die sich mit dem Effekt aus der Simulation überlagern. Die vorgestellten Simulationen dienen in erster Linie der Erklärung der Erhöhung des Füllfaktors.

Im realen Bauelement sind die langen Zeitspannen beim Abklingen des Beleuchtungseffekts auffällig. Die Solarzellen gehen bei Lagerung im Dunkeln wieder in ihren ursprünglichen Zustand über. Dies geschieht jedoch über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Es muß deshalb angenommen werden, daß Ladungsträger persistent in akzeptorischen Zuständen in der Pufferschicht eingefangen werden und über einen längeren Zeitraum, der bis zu einigen Stunden betragen kann, nicht emittiert werden. Einfache Einfang- und Emissionsprozesse in Störstellen lassen sich so ausschließen, eher ist von chemischen Veränderungen oder Gitterrelaxationsprozessen in der Pufferschicht auszugehen [Mey99]. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der in Kapitel 6.2 gefundenen hexagonalen, metastabilen Kristallmodifikation der Zn(Se,OH)-Pufferschicht und den durch Beleuchtung induzierten Effekten.

Einen Hinweis für die Entstehung von akzeptorischen Zuständen in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht liefern die Arbeiten von Akimoto und Chen [Aki92, Che95a]. Dort konnte nachgewiesen werden, daß durch Sauerstoffdotierung Akzeptorzustände in ZnSe, CdS und ZnS entstehen. Im Falle des ZnSe führt eine Dotierung mit ZnO jedoch im Gegensatz zu den in der Simulation angenommenen Zuständen auf einen flachen Akzeptor, der energetisch in Valenzbandnähe liegt. Wie in Kapitel 4 und 5.2 gezeigt wurde, beträgt das Verhältnis  $\text{Se/Zn} \leq 1$ . Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht enthält einen hohen Anteil an Hydroxiden bzw. Oxiden, die an überschüssiges Zink gebunden sind. Der hohe Sauerstoffgehalt bzw. die Oxid- und Hydroxidverbindungen könnten so ein Hinweis für die hohe Anzahl von akzeptorischen Zuständen sein.

In der Literatur wird für lichtinduzierte Effekte in Solarzellen mit alternativen Pufferschichten eine Reaktion von  $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  in der Pufferschicht unter Beleuchtung diskutiert [Kus00]. Wie es dadurch zu einer Verbesserung des Füllfaktors kommen kann, wird jedoch nicht erläutert. Wenn diese Reaktion vom Hydroxid zum Oxid durch Beleuchtung

induziert wird und die Erhöhung des Füllfaktors darauf zurückgeführt werden kann, müßte eine moderate Erwärmung der Solarzelle ebenso zu einer Verbesserung des Füllfaktors führen, da obige Reaktion schon bei Raumtemperatur ablaufen kann [Fei50]. Tatsächlich verbessert sich der Füllfaktor nach Erwärmung der Solarzelle bei 200 °C etwas, die I-U-Kennlinie ist jedoch der vor Beleuchtung sehr ähnlich (hier nicht gezeigt). Sie knickt bei hohen positiven Vorspannungen stark ab, was auf einen deutlich erhöhten Serienwiderstand schließen läßt. Anschließende Beleuchtung für 20 Minuten führt dann wieder auf einen Verlauf wie er nach Beleuchtung erwartet wird und in Abbildung 8.10 b) zu sehen ist. Damit ist die Reaktion vom Hydroxid zum Oxid als alleinige Ursache der lichtinduzierten Effekte unwahrscheinlich.

Wie in dieser Arbeit gezeigt und diskutiert, lassen sich die lichtinduzierten, metastabilen Effekte in Solarzellen mit CdS-Pufferschicht (Kapitel 8.3.5, Abbildung 8.20) und Zn(Se,OH)-Pufferschicht somit auf eine ähnliche Ursache zurückführen. In beiden Fällen werden diese Effekte auf akzeptorische Zustände in der Pufferschicht zurückgeführt, in denen unter Beleuchtung Ladungsträger eingefangen werden. In der Solarzelle mit CdS-Pufferschicht kommt es zu einem Überkreuzen der Hell- und Dunkelkennlinie, in der Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht zu einem 'Knick' in der Hellkennlinie und somit einem reduzierten Füllfaktor vor Beleuchtung, der nach Beleuchtung erhöht wird. Die Dunkelkennlinie vor Beleuchtung und die Hellkennlinie nach Beleuchtung von Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht überkreuzen sich ebenfalls (Abbildung 9.1). Die Emission der eingefangenen Ladungsträger muß jedoch verschiedene Zeitkonstanten aufweisen, da die Solarzelle mit CdS-Pufferschicht schneller in den 'Dunkelzustand' vor Beleuchtung übergeht als die Solarzelle mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht, wo dieser Prozeß einige Stunden dauern kann.

## 9.5 Zusammenfassung

- Eine mit zunehmenden positiven Spannungen reduzierte Photostromsammlung führt in Solarzellen mit Zn(Se,OH)-Pufferschicht vor Beleuchtung zu einem 'Knick' in der Hellkennlinie und zu einem reduzierten Füllfaktor.
- Die Annahme einer hohen Dichte akzeptorischer Zustände in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ( $N_{A_k} \approx 10^{18}/\text{cm}^3$ ) und an der Grenzfläche Pufferschicht/Absorber ( $N_{A,i} \approx 10^{12}/(\text{cm}^2 \text{eV})$ ) kann das Verhalten vor Beleuchtung erklären. Sie kompensieren donatorische Zustände in der Pufferschicht und an der Grenzfläche zum Absorber ( $N_{D,i} \approx 10^{13}/(\text{cm}^2 \text{eV})$ ).
- Das Fermi-niveau in der Pufferschicht wird in Richtung Valenzband verschoben und die Inversion der Grenzfläche herabgesetzt, so daß  $\Delta E_F$  bei 0.4 eV liegt. Die dominante Rekombination ist mit einer Aktivierungsenergie von  $E_a = 1.18 \text{ eV}$  thermisch aktiviert und findet an der Grenzfläche statt.
- Es kommt vor Beleuchtung zu einem Spannungsabfall über der Pufferschicht und dem ZnO ( $\approx 0.3 \text{ V}$ ). Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung sind reduziert. Sie liegen bei

ca. 300 nm bzw. 500 mV. Eine Variation der Raumladungszonenweite unter Vorspannung um  $\Delta w_a = 140$  nm ist möglich.

- Durch längere Beleuchtung werden photogenerierte Ladungsträger persistent in akzeptorischen Zuständen eingefangen und die Kompensation wird reduziert.
- Das Fermi-niveau wird in der Pufferschicht und an der Absorbergrenzfläche in Richtung des Leitungsbandes verschoben. Die Inversion der Grenzfläche wird verstärkt ( $\Delta E_F \approx 0.1$  eV). Dadurch wird die dominante Rekombination in die Raumladungszone verlegt. Sie ist weiterhin thermisch aktiviert.
- Die Spannung fällt nun fast vollständig über dem Absorber ab. Raumladungszonenweite und Diffusionsspannung werden um ca. 30 nm bzw. 300 mV vergrößert. Die Raumladungszonenweite bleibt unter Vorspannung weitgehend unverändert ( $\Delta w_a = 50$  nm). Die Position des Fermi-niveaus und die Raumladungszonenweite wird durch das Ladungsneutralitätsniveau bestimmt, dessen Position bei  $\Phi_n \approx 1.3$  eV liegt.
- Die Photostromsammlung unter positiver Vorspannung wird verbessert und der Füllfaktor steigt.